

高炉セメントの水和反応とカルシウムアルミネート系水和物およびハイドロタルサイトの生成

日鐵セメント(株) 正会員 ○佐川 孝広
北海道大学大学院工学研究院 正会員 名和 豊春

1. はじめに

高炉セメントを用いたコンクリートの硬化特性は、結合材であるポルトランドセメントや高炉スラグ微粉末(以下、スラグ)の水和反応に強く依存する。特にスラグの水和反応はセメント鉱物とは全く異なった反応プロセスを示し、水和物相組成や微細構造形成がポルトランドセメント単体の系とは異なった様相を呈すると推測される。スラグの水和反応によりモノサルフェートの生成が多くなることやハイドロタルサイトの生成¹⁾が指摘されているが、生成量に関する定量的な検討を行い、スラグ反応率との関連で論じられている研究はほとんどない。

そこで本研究では、普通・中庸熱・低熱セメントに粉末度 4000, 6000 のスラグをそれぞれ混和した広範な組成をもつ高炉セメントを試製し、高炉セメントの水和反応とカルシウムアルミネート系水和物およびハイドロタルサイト生成量との関係に視点を据え、検討を行った。

2. 実験概要

2.1 使用材料と水和試料の調製

本研究では、普通(N), 中庸熱(M), 低熱(L)セメントに粉末度 4000 および 6000 のスラグを用いた。スラグには石こうが混和されており、粉末度 4000 および 6000 のスラグの SO_3 量はそれぞれ 1.8%, 3.7%である。セメントペーストの配合は各セメントにスラグを 45%置換した高炉セメント 6 種類を用い、水セメント比を 50%とした。なお、本研究の考察において、各ポルトランドセメント種類は区別せずに、粉末度 4000 のスラグを用いた高炉セメントを B4, 粉末度 6000 の高炉セメントを B6 として表した。セメントペーストの混練は、ハンドミキサーにて 2 分間行い、4×4×16cm の型枠に成型し 1 日間(L を用いた高炉セメントは 2 日間)封緘養生を行った。脱型後厚さ 3mm に切断し、20℃ 水中にて所定の材齢まで養生した。各測定 of 材齢は 3, 7, 28, 56 日で行っているが、本研究ではハイドロタルサイト(HT)の生成が認められた材齢 28 日および 56 日の値を用いた。

2.2 反応率および水和生成物量

試料は X 線回折(XRD)の測定を行い、スラグ反応率および水和生成物量を求めた。水和試料は多量のアセトンにて水和停止し、40℃ 24 時間の乾燥を行った。乾燥後の試料は遊星ミルにて微粉碎した。スラグ反応率測定用試料は、900℃ にて 30 分の加熱処理を行い、未反応スラグを結晶化させた。XRD の測定は試料にコランダムを 10%内準し行い、リートベルト解析は SIROQUANT V.3 を用いた。

3. 実験結果および考察

図 1 にスラグ反応率とエトリンガイト(Aft), モノサルフェート(AFm)生成量の合算量との関係について示す。スラグ置換率は石こうを含めて 45%であり、B4, B6 ではスラグ中の石こう量が異なることから、スラグ反応率ではなく反応量として評価することとした。スラグ反応量と Aft および AFm 生成量には高い相関が認められた。普通セメントに粉末度 6000 のスラグを用いた場合の材齢 28, 56 日において(図中の丸で囲んだ凡例), AFm 生成量がやや多くなる傾向にあり、B6 でのスラグは石こう混和量が多いこと、普通セメントの C_3A 量が他のセメントに比較して多いことが原因と考えられる。

図 2 にはスラグ反応量と HT 生成量との関係を示す。HT の生成は材齢 28 日以降において認められた。スラグ反応量と HT 生成量には高い相関が認められたが、B4 と B6 のスラグで HT 生成量は大きく異なる傾向となった。B6 のスラグの石こう混和量は B4 と比較して多く、全ての高炉セメントで材齢 7 日まで Aft の生成は認められなかったが、B6 においてのみ材齢 28 日以降で Aft の生成が認められた。Aft が生成すると HT の生成が抑制される可能性があり、 Al_2O_3 や SO_3 , MgO の挙動を含めた詳細な検討が必要と考えられる。また、図 2 の結果を直線回帰しても原点を取らず、一定のスラグ反応量となるまで

キーワード 高炉セメント, リートベルト法, 水和反応, カルシウムアルミネート系水和物, ハイドロタルサイト

連絡先 〒050-8510 北海道室蘭市仲町 64 日鐵セメント(株) 技術部 研究開発グループ TEL0143-44-1697

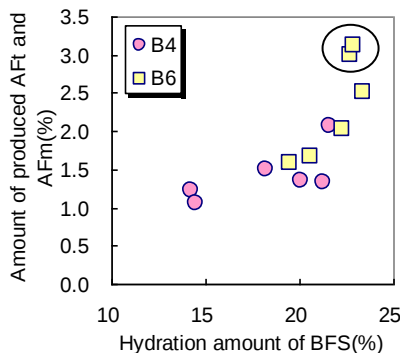


図1 スラグ反応量とAFt, AFm 生成量
との関係

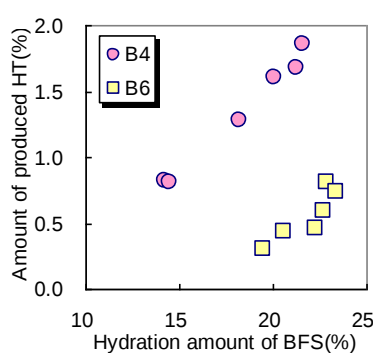


図2 スラグ反応量とHT 生成量
との関係

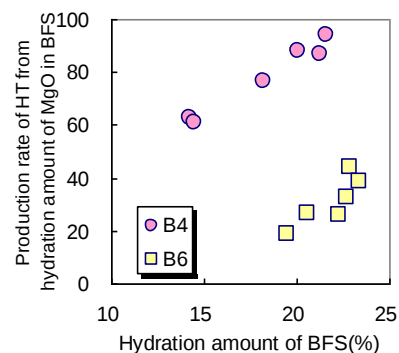


図3 スラグ反応量と反応スラグ中のMgO
のHT 生成率との関係

HT は生成しないことが、このことから示唆された。

HT の組成は一定でないが、ここで HT を $\text{Mg}_5\text{Al}_2(\text{OH})_{14}(\text{CO}_3)^{1)}$ と仮定し、反応したスラグ中の MgO が HT の生成にどの程度用いられたか算定した。

図3 にスラグ反応量と反応スラグ中の MgO の HT 生成率との関係を示す。スラグ中の各化学成分は溶解速度に差があり、一様には溶解しないことが指摘されているが^{2,3)}、その定量化は困難であるため、ここではスラグ中の各化

学成分は一様に溶解するものと仮定した。図示される通り、スラグ反応量と MgO の HT 生成率には高い相関が認められた。B4 では、反応したスラグ中の MgO は、最終的には全て HT の生成に用いられる結果が得られた。B6 については、スラグ反応量に対して HT 生成量が少なく、スラグ中の MgO の HT 以外の水和物への固溶や、そもそも B4 と B6 で Mg の溶解速度が異なること等が考えられ、今後の詳細な検討が必要である。

本研究で得られた、HT は一定のスラグ反応量となるまで生成せず、28 日以降の長期材齢でのみ生成するという結果は、田中ら³⁾の指摘する溶脱層の形成と関連があるものと推測される。図4 にはスラグ水和反応の概念図⁴⁾を示す。HT の生成しない材齢初期では、溶出しやすいイオンが溶脱して残った粗な構造である溶脱層が形成し、この溶脱層が HT および内部 C-S-H に形態変化することで HT の生成が認められるものと考えられる。また、筆者らはスラグの生成するゲル水の割合は一定でないことを指摘しているが⁵⁾、長期材齢では、あらかじめ形成された溶脱層に新たな水和生成物が組み合わされることで効率的に空隙が充填され、僅かな反応の進行で多くのゲル水を生成すると考えることができる。さらに、HT は陰イオンの吸着剤の用途としても注目されており⁶⁾、高炉セメント硬化体の塩化物イオンの固定化能力は、これまで指摘されてきたフリーデル氏塩の生成以外にも HT の生成が大きな役割を果たしていることも考えられ、今後の検討が期待される。

4. まとめ

高炉セメントの水和反応とカルシウムアルミネート系水和物(CA)およびハイドロタルサイト(HT)の生成について検討を行った。HT の生成は材齢 28 日以降の長期材齢で認められ、CA および HT の生成量はスラグ反応量と高い相関が認められた。また、ハイドロタルサイトの生成と溶脱層の形成や空隙構造等との関連についていくつかの考察を行った。

【参考文献】

- 1) K. Luke and F. P. Glasser: Cem. Concr. Res., Vol.17, pp.273-282, 1987
- 2) 佐川孝広, 名和豊春:コンクリート工学年次論文集, Vol.32, 2010
- 3) 田中弘文, 戸谷陽一, 斉藤豊:セメント技術年報, No.35, pp.53-56, 1981
- 4) 佐川孝広, 名和豊春:日本建築学会学術講演梗概集 A-1, pp.1097-1098, 2008
- 5) 佐川孝広, 名和豊春:土木学会年次学術講演会, pp.575-576, 2009
- 6) 伊藤亜希子, 伊藤健一, 佐藤努:地球惑星科学関連学会 2005 年合同大会

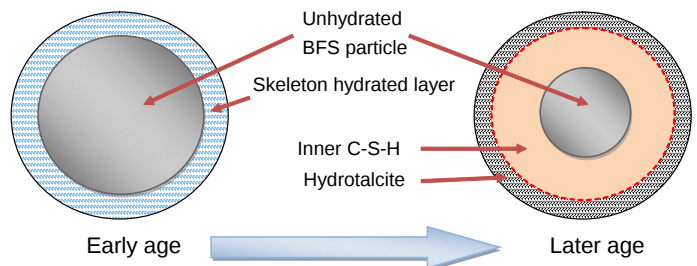


図4 スラグ水和反応の概念図